

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

## DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

---

*Seduta del 19 gennaio 1908.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

---

### MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Fisica.** — *Sulla resistenza elettrica dei solenoidi per correnti ad alta frequenza.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI.

In una recente Nota <sup>(1)</sup> il Sommerfeld ha sollevato qualche obbiezione ai risultati teorici da me pubblicati <sup>(2)</sup> sulla resistenza elettrica dei solenoidi per correnti ad alta frequenza.

Nelle prime parole di essa si parla di un errore che io avrei fatto nell'applicare la nota formula del Rayleigh relativa ai conduttori rettilinei, errore che, secondo il Sommerfeld, renderebbe illusoria la concordanza che io ho rilevata tra le mie conclusioni teoriche ed i risultati sperimentali, che antecedentemente insieme col Magri e poi da me stesso avevo ottenuti.

Tale errore non esiste, come risulta anche dalla lettura completa della Nota stessa del Sommerfeld; si tratta invece di un'osservazione relativa al grado di approssimazione al quale ho creduto opportuno arrestarmi nei calcoli.

Avendo il Sommerfeld in quella Nota preannunziato la prossima pubblicazione di una sua nuova e rigorosa trattazione del problema in quistione, ho creduto opportuno, prima di rispondere alle osservazioni che mi sono state rivolte dal Sommerfeld, di attendere tale pubblicazione, che è stata fatta nell'ultimo fascicolo degli *Annalen der Physik*.

<sup>(1)</sup> *Physik. Zeitschr.* 8 Jahrg. 1907, pag. 805.

<sup>(2)</sup> *Rend. della R. Acc. dei Lincei*, XV, 1906, 1° sem., pp. 148, 471, 529; 2° sem., pag. 255.

Già fin da tre anni fa <sup>(1)</sup> il Sommerfeld, occupandosi dei primi risultati sperimentali da me ottenuti insieme col Magri sulle resistenze dei solenoidi, aveva scritto incidentalmente che noi avremmo dovuto appunto spingere più oltre l'approssimazione alla quale ci eravamo arrestati nell'applicare la formula del Rayleigh.

Tale avvertenza non mi era sfuggita, e credo di averlo implicitamente dimostrato quando, avendo io ripreso l'anno scorso lo studio in quistione, ho cominciato col discutere la stessa Memoria del Sommerfeld nella quale era contenuta quell'avvertenza; il non averne tuttavia io tenuto conto indica che avevo voluto evitare lunghi e difficoltosi sviluppi che non valeva la pena di considerare, visto che — come già più volte avevo dichiarato — nella pratica le misure risultano sempre affette da errori sperimentali inevitabili e tutt'altro che trascurabili.

È ben vero che, secondo la formula generale del Rayleigh, il rapporto tra la resistenza  $R'$  dei conduttori rettilinei per correnti di alta frequenza e la resistenza  $R_0$  dei medesimi per correnti continue è dato da

$$(1) \quad \frac{R'}{R_0} = K + \frac{1}{4} + \frac{1}{16K} + \dots$$

con

$$(2) \quad K = a \sqrt{\frac{\pi \mu \omega}{2\sigma}};$$

dove  $a$  è il raggio della sezione del conduttore,  $\mu$  e  $\sigma$  sono la permeabilità magnetica e la resistenza specifica del conduttore, ed  $\omega$  è il numero di alternanze fatte dalla corrente in  $2\pi$  secondi; ma è anche vero che per frequenze estremamente alte si può mettere approssimativamente

$$(3) \quad \frac{R'}{R_0} = K,$$

ossia

$$(4) \quad R' = R_0 a \sqrt{\frac{\pi \mu \omega}{2\sigma}},$$

come oramai si usa fare universalmente quando si vuole avere un'idea chiara e sommaria dell'andamento generale del fenomeno dello skin-effect.

Nella mia teoria ho ripetutamente dichiarato che intendevo appunto occuparmi delle frequenze estremamente elevate, e che non ho avuto di mira se non di trovare per i solenoidi una formula che avesse potuto compiere gli stessi uffici ai quali serve la (4) per i conduttori rettilinei; e soprattutto ho avuto la mira di indagare, sia pure in forma approssimata, le leggi che regolano

(1) Ann. der Physik, 15, 1904, pag. 673.



la localizzazione della corrente nelle regioni del conduttore più vicine all'asse del solenoide, sviluppando analiticamente un concetto fondamentale, che fu già da me accennato quando riferii le prime osservazioni sperimentali già fatte da me e dal Magri sulla grande resistenza offerta dai solenoidi alle correnti di alta frequenza.

Si comprende da ciò come io non abbia mai preteso di attribuire alle mie conclusioni teoriche sulla resistenza dei solenoidi che, al massimo, quello stesso grado di esattezza sul quale si conta quando si applica la (3) ai conduttori rettilinei; e ciò a me sembra non del tutto privo di utilità, perchè, per alte frequenze o per conduttori di grosso diametro, quel grado di esattezza raggiunge e sorpassa quello che si ottiene nelle corrispondenti misure sperimentali.

Riconosco, e lo avevo già considerato, che nelle esperienze da me riferite in proposito, per le difficoltà sperimentali inerenti al metodo di misura, non era stata raggiunta una frequenza così alta come quella con la quale si sarebbe desiderato sperimentare; e che avendo io, ciò non ostante, rilevato che il rapporto

$$\frac{\text{resistenza del solenoide}}{\text{resistenza del filo rettilineo}}$$

creseva col crescere della frequenza e con un andamento molto analogo a quello che era stato indicato dalla mia trattazione teorica, ne avevo indotto che la validità delle mie conclusioni finali si estendeva, probabilmente, ad un campo molto più ampio di quello che — per ragioni di semplicità — io avevo determinato nella mia trattazione. Sono lieto ora che il Sommerfeld abbia, con l'ultima sua pubblicazione, dato al problema in questione una soluzione veramente più completa, nella quale è stata introdotta con rigore matematico la considerazione di due importantissimi fattori: e cioè, quello già da lui e dal Wien trascurato nelle loro trattazioni anteriori alla mia, e consistente nel conto che va tenuto non solo del campo magnetico interno ed uniforme prodotto dal solenoide nel suo insieme, ma anche di quello dovuto isolatamente ad ogni spira e costituito da linee di forza avvolgenti ciascuna spira; e l'altro fattore consistente nell'influenza notevolissima che sull'andamento del fenomeno è esercitata dal valore del passo del solenoide.

Di ciò sono ancora più contento, *perchè il mettere in luce l'importanza di questi due fattori è stato manifestamente lo scopo precipuo che mi spinse a sottoporre ad una nuova trattazione teorica il problema in questione*, dopo le soluzioni insufficienti che per il medesimo erano state date dal Wien e dal Sommerfeld.

Per quanto il Sommerfeld abbia adesso modestamente dichiarato di aver preso le mosse da un recente lavoro del Picciati <sup>(1)</sup>, e di aver soltanto

(1) Nuovo Cimento, 5<sup>a</sup> serie, vol. 11, 1906, pag. 351.

cercato di completarlo sotto tre punti diversi (la variabilità del peso, la considerazione del campo magnetico esterno al solenoide e l'aggiunta, come condizione al contorno, della continuità della componente normale dell'induzione magnetica), bisogna riconoscere che tali modificazioni conferiscono alla nuova trattazione del Sommerfeld un grado di perfezione superiore a quella che si era raggiunta in tutte quelle anteriormente pubblicate.

Pur troppo il caso importantissimo delle frequenze estremamente elevate resta esaurientemente trattato solamente per i solenoidi a spire poste addirittura a contatto tra loro, e ciò per le difficoltà analitiche che presenta l'esame del caso generale di solenoidi di passo qualsiasi.

Il Sommerfeld ammette che, se un solenoide a spire estremamente fitte venga — per esempio mediante stiramento — trasformato in un altro a spire meno fitte, il rapporto tra la nuova e l'antica resistenza del solenoide sia indipendente dalla frequenza delle correnti, supposto che tale frequenza si mantenga sempre relativamente *molto alta* ( $K > 6$ ).

In appoggio a questa ipotesi *non esiste che una sola coppia di determinazioni fatte dal Black* <sup>(1)</sup> *rispettivamente con le frequenze 1,10<sup>6</sup> e 5,10<sup>6</sup>.*

Sarebbe opportuno convalidare tale ipotesi con una maggior copia di esperienze.

**Chimica.** — *Azione della Idrossilammina libera sulla Santonina* <sup>(2)</sup>. Nota di LUIGI FRANCESCONI e GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Sin dal 1885 S. Cannizzaro <sup>(3)</sup> facendo reagire la santonina con la idrossilammina ottenne l'ossima e ne dedusse l'esistenza del carbonile in detta sostanza; in seguito P. Gucci <sup>(4)</sup> studiò questa reazione, definì le proprietà dell'ossima e ne ottenne derivati e prodotti di riduzione. Nella sua Nota parla anche d'un prodotto secondario contenente, rispetto all'ossima, una maggiore quantità d'azoto ( $N = 10,43\%$  e  $11,02\%$ ), ma poichè le determinazioni di C, H, N non gli permettevano di ricavare una formola attendibile, il prodotto non fu da lui ulteriormente studiato.

Anche I. Klein <sup>(5)</sup> ripeté la reazione, ma secondo P. Gucci <sup>(6)</sup> l'ossima e il composto acetilico che egli descrive non sono che i composti già noti, più qualche impurezza.

<sup>(1)</sup> Ann. der Physik, 19, 1906, pag. 157.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

<sup>(3)</sup> Berichte, 18, 2746.

<sup>(4)</sup> Gazz. chim. ital., 19, 367.

<sup>(5)</sup> Berichte, 16, pag. 412.

<sup>(6)</sup> Comunicazioni scientifiche della R. Accademia dei Fisiocritici. Siena, giugno 1897.

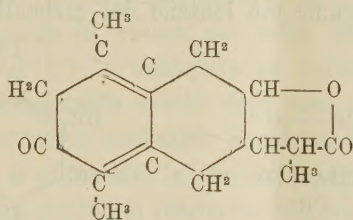


Finalmente E. Wedekind <sup>(1)</sup> in una Nota: *Zur Kenntnis des Santonins*, dice di aver ottenuto per azione dell'idrossilammina in soluzione acquosa alcalina <sup>(2)</sup>, un prodotto fus. 92°-96° contenente 9,4-9,2 % di N; ma le analisi per C e H non coincidono per campioni di preparazioni diverse e non danno buoni risultati per calcolare una formola.

Ciò non ostante il composto contiene, secondo l'Autore, due atomi d'azoto e per la costituzione è un'idrossilamminossima. Deriverebbe dalla santoninosima per addizione di una molecola d'idrossilammina in un doppio legame preesistente nella santonina o formantesi durante la reazione. Di tale composto però non è sicura la composizione, non sono ben definiti le proprietà fisiche e il comportamento chimico; non si sa, ad esempio, se è un derivato della santonina o dell'acido santoninico, e sorge anche il dubbio che sia un miscuglio di composti, poichè con la suddetta percentuale di azoto, mancando quelle del carbonio e dell'idrogeno, si possono conciliare le due formole  $C^{15}H^{22}O^4N^2$  ( $N = 9,52\%$ ) e  $C^{15}H^{24}O^5N^2$  ( $N = 8,9\%$ ) <sup>(3)</sup>.

Ci sembrò pertanto interessante studiare meglio la reazione fra l'idrossilammina libera e la santonina, specialmente ora che dalle importanti ricerche di Harries, Tiemann, Semmler, ecc. è noto il comportamento dei chetoni della serie grassa e aliciclici non saturi di fronte alla idrossilammina, e le ricerche di Th. Posner fanno conoscere quello degli acidi non saturi.

Tale studio potrà dare luce per la costituzione della santonina, la di cui antica formola

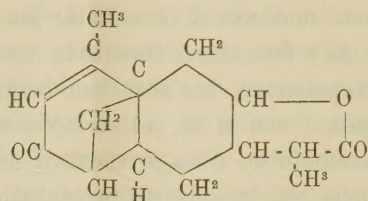


<sup>(1)</sup> Archiv der Pharmazie 244 Bd. 8 Heft. 1906.

<sup>(2)</sup> Egli segue il procedimento mediante il quale uno di noi, nel 1891, otteneva dall'acido santonico la diossima corrispondente.

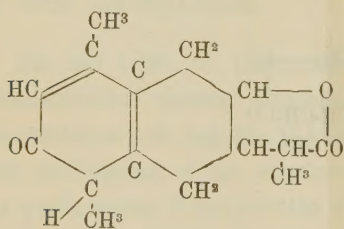
<sup>(3)</sup> Le conseguenze che l'Autore trae dall'esistenza di simile composto riguardano la costituzione dell'acido santonico, per il quale il derivato diossimico, che si ottiene nelle medesime condizioni, non dimostrerebbe sufficientemente il carbonile  $\gamma$ . Osserviamo che la formola  $C^{15}H^{22}O^4N^2$  della diossima è dedotta dall'analisi completa (C, H, N); inoltre che la diossima sciogliendosi nei carbonati alcalini a freddo è un acido, non un lattone, e forma un sale di bario in cui questo elemento corrisponde alla formola  $(C^{15}H^{22}O^4N^2)^2Ba$ . Quindi ha la composizione di una diossima dell'acido santonico ( $C^{15}H^{22}O^4$ ) e non di una idrossilamminossima. L'Autore poi attribuisce alla santonindiossima la formola  $C^{15}H^{22}O^5N^2$ , mentre questa è la formola della santoninossimaidrossilammina o di una diossima dell'acido santoninico.

che interpretava i fatti sperimentali noti <sup>(1)</sup>, non è d'accordo col risultato delle ricerche di A. Angeli e L. Marino <sup>(2)</sup> sui prodotti d'ossidazione dell'acido santoninico. Gli Autori, ossidando blandamente ottengono un acido dichetonico dibasico  $C^{15}H^{20}O^7$ , e per ossidazione spinta un acido tetrabasico saturo della serie grassa  $C^{11}H^{16}O^8$  il quale, eliminando facilmente anidride carbonica per riscaldamento, sarebbe a tipo malonico disostituito. Per questi e altri fatti danno e giustamente come probabile la formola seguente:

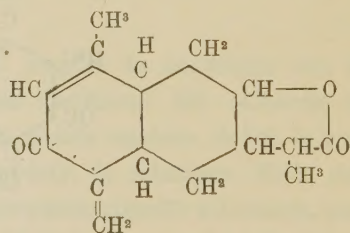


Ma d'altra parte la trasformazione facilissima della santonina in desmotroposantonina e soprattutto quella della santoninamina in iposantonina per riscaldamento della soluzione acquosa dei sali e per azione dell'acido nitroso a freddo; le ricerche sull'acido fotosantonico; il fatto che dalla santonina non si è ancora ottenuto un acido ciclometilenico che pure si ottiene dai più diversi derivati aliciclici carone, pinene, canfora, acido santonico ecc., tutto parlerebbe ancora a favore di un nucleo aliciclico con due doppi legami.

Perciò oltre alla formola di G. Bargellini (I<sup>a</sup>) <sup>(3)</sup> si potrebbero prendere in considerazione anche altre formole, p. es. la (II<sup>a</sup>), derivante per spostamento del doppio legame più lontano dal carbonile.



I<sup>a</sup>



II<sup>a</sup>

Comunque sia, si rendono indispensabili ulteriori ricerche per risolvere la quistione e a tale scopo abbiamo voluto studiare il comportamento della

<sup>(1)</sup> Si era ammesso il metilene vicino al carbonile per il prodotto di reazione fra la santonina e la nitrobenzaldeide (Bertoni, Gazz. chim. ital., 21, 2<sup>o</sup>, 337) e per l'insieme del comportamento della santonina; ma in verità i molti tentativi che abbiamo ora fatto per copulare la santonina con la benzaldeide, la nitrobenzaldeide e il piperonalio, e anche quelli per condensarla con l'acido nitroso libero e col nitrito d'amile non hanno dato, nelle condizioni ordinariamente seguite per queste reazioni, risultato positivo.

<sup>(2)</sup> R. Acc. dei Lincei, 1907, XVI, 1<sup>o</sup> sem., pag. 159. *Ricerche sopra l'acido santoninico*, tip. Galileana, Firenze, 1907.

<sup>(3)</sup> R. Acc. dei Lincei, vol. XVI, 2<sup>o</sup> sem., pag. 262.



santonina con la idrossilammina libera, non ostante che la reazione si presentasse molto complessa, poichè la santonina è chetone aliciclico non saturo e lattone.

Il carbonile, il doppio legame e il gruppo lattonico reagiscono a vicenda o simultaneamente, a seconda del metodo e delle condizioni dell'esperienza: perciò si ottennero diversi composti assai labili e difficili a separarsi fra loro.

In questa Nota diamo i primi risultati delle nostre ricerche e ci riserviamo di continuare lo studio dei prodotti ottenuti.

#### PARTE SPERIMENTALE.

1°. *Azione dell'idrossilammina in soluzione acquosa alcalina. Santoninossima- Santoninidrossilamminossima  $\alpha$ .*

Si seguì da prima il processo del Wedekind (l. c.) al fine di ottenere il prodotto ch'egli descrive e si osservò che nel trattare la soluzione alcalina con acido cloridrico, pur aggiungendolo molto diluito e con cautela, non precipita il prodotto che in seguito a cristallizzazione va a fondere a 92°-96°, sibbene un miscuglio che fonde 132°-200°. Spesso anche avviene che non si ha un precipitato, ma il tutto rimane disciolto nell'acido diluito; e allora con etere si può estrarre *poco alla volta* un prodotto che fonde a 170°-200° e solo dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool fonde a 200°-201° con sviluppo di gas. Tranne questo punto di fusione, per molti caratteri rassomiglia alla santoninossima (f. 116°-118°); è insolubile nei carbonati alcalini; la soluzione *acquosa* riduce debolmente e solo dopo uno o due giorni il liquido di Fehling, e riscaldata prima con acido cloridrico diluito, lo riduce istantaneamente. Ma poichè si estrae solo in piccola quantità e, più che un composto unico, ci sembrò un miscuglio risultante dall'azione dell'acido cloridrico sui prodotti immediati della reazione, così, al fine di ottenere i suddetti, per noi interessanti, si seguì il processo che ora descriveremo.

Ad una soluzione acquosa di g. 26,93 di santoninato di sodio (corrispondenti a g. 20 di santonina) riscaldata a b. m. si va aggiungendo una soluzione d'idrossilammina, che si prepara volta per volta decomponendo il cloridrato con la quantità calcolata di potassa. Se da principio si separano foglioline bianche lucenti, che si riconoscono per santonina, dal punto di fusione e dall'ingiallimento al sole, si aggiunge un altro poco di potassa fino a ridiscioglierle. In seguito, durante il riscaldamento, si va formando piccola quantità di sostanza bianca granulosa. Dopo circa 60 ore, tutta l'idrossilammina corrispondente a g. 140 di cloridrato è consumata. Allora il liquido giallognolo (circa 1 litro) si filtra e si fa svaporare lentamente a b. m. in una capsula, asportando, man mano che si separa alla sua superficie,

una sostanza simile a quella già indicata, e ciò fino a che nella soluzione non rimane che sostanza inorganica mista a piccole quantità di prodotti resinosi.

Le singole frazioni si fanno seccare su acido solforico e poi, una per una, bollire lungamente con etere, che si colora in giallastro e ne scioglie solo una piccola parte. I residui delle frazioni raccolte in principio sono formati da una sostanza bianca-opaca, in grossi cristalli frammentati, che intorno a 200° comincia a ingiallire, poi si colora sempre più intensamente e presso a 230° si decompone con rapido sviluppo di gas. Di essa se ne raccolgono circa g. 5. Il prodotto così impuro presenta i caratteri di quello ottenuto da P. Gucci.

I residui dell'ebollizione con etere delle frazioni successive (circa g. 11) sono bianchi cristallini e a 160° si decompongono con sviluppo di gas.

La sostanza che si decompone presso a 230° viene sciolta mediante lunga ebollizione nell'alcool a 96°. Con il raffreddamento e il riposo si separa in grossi cristalli bianchi lucenti. Si ricristallizza ancora; così ottenuta si decompone a 229°-230°, riscaldando lentamente, dopo essersi alquanto colorata in giallo pochi gradi più sotto. Essa all'aria diviene appiccicaticcia, perde lentamente di peso sull'acido solforico nel vuoto; a 100° raggiunge, anche lentamente, il peso costante.

I <sup>a</sup> sostanza	g. 0,2296; CO <sup>2</sup> g. 0,5116; H <sup>2</sup> O g. 0,1446
"	g. 0,2651; N cc. 24,4; 26°, 758 mm.
II <sup>a</sup> sostanza	g. 0,2248; CO <sup>2</sup> g. 0,4982; H <sup>2</sup> O g. 0,1620
"	g. 0,2506; N cc. 22,4; 23°, 761 mm.

	Trovato %		Calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>22</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup>
	I	II	
C	60,77	60,70	61,17
H	7,00	8,00	7,48
N	10,17	10,08	9,52.

È discretamente solubile in etere acetico, quasi del tutto insolubile in etere, cristallizza dall'acqua, dov'è alquanto solubile a caldo, molto meno a freddo, in grossi cristalli massicci *apparentemente dimetrici, combinazioni di forme prismatiche e piramidate* di lucentezza adamantina. È insolubile nei carbonati alcalini a freddo, solubile in potassa o soda, solubilissima in acido cloridrico diluito. La soluzione acquosa ha reazione neutra; riduce il liquido di Fehling a freddo dopo qualche tempo, a caldo subito; quella in potassa o in acido cloridrico riduce fortemente e subito. Per il suo comportamento chimico e la composizione, deve essere ritenere una idrossilamminossima, che distinguiamo con  $\alpha$  da un isomero  $\beta$  di cui si parlerà in seguito.



Il prodotto che dopo l'ebollizione con etere si decompone a 160°, viene sciolto in etere acetico e agitato con una soluzione di carbonato sodico, la quale si colora in giallognolo. Dall'etere acetico, concentrando, si deposita da prima una sostanza bianca cristallina che verso i 170° comincia a ingiallire e si decompone rapidamente a 226°. Ricristallizzata dall'alcool si decompone a 228°-229° e presenta i caratteri della sostanza descritta precedentemente. Essa rappresenta solo una piccola parte della frazione sottoposta alla purificazione, poichè il rimanente rimasto nelle acque madri acetiche è santoninossima. Anche dall'etere usato per le prime purificazioni, come dalle acque madri alcooliche della frazione di cui si riporta l'analisi, cristallizza la santoninossima fus. 216°-219°.

Come vedesi, con questo metodo, non ostante il consumo di una grande quantità d'idrossilammina, si ottiene solo il 30 % circa di idrossilamminossima, che appare nelle prime frazioni del prodotto della reazione; tutto il resto è santoninossima. Abbiamo, perciò, voluto tentare un'altra via.

2°. *Azione dell'idrossilammina libera in soluzione metil-alcoolica.*  
*Idrossilamminossima  $\alpha$ - Idrossilamminossima  $\beta$ - Ossima.*

Grammi 24,6 (1 mol.) di santonina si sciolgono in alcool metilico; alla soluzione si aggiunge un'altra soluzione anche in alcool metilico d'idrossilammina libera, ottenuta decomponendo g. 27,6 (4 mol.) di cloridrato con la quantità corrispondente di metilato sodico (sodio g. 9,2). Si lascia alla temperatura ambiente (35°); poichè dopo 48 ore non si separa nessun precipitato e una piccola porzione del liquido per svaporamento del solvente lascia indietro santonina e cloruro sodico, si concentra a pressione ridotta e a debole calore portando la soluzione da 300 a 30-40 cc. Il piccolo precipitato che si forma è un miscuglio di sale inorganico e santonina. La soluzione concentrata vien riscaldata a b. m. Se dopo 6 ore se ne prende una piccola quantità, si scaccia il solvente e si tratta con acqua il residuo gommoso, giallognolo, si forma un precipitato bianco, che raccolto e seccato sull'acido solforico, così grezzo si decompone, dopo essersi colorato intensamente, a 212°. Dall'acqua cristallizza in un miscuglio di cristalli grossi, duri e di ciuffi di lunghi aghi, che si decompone ancora alla temperatura suddetta. I ciuffi cristallini si asportano facilmente per riscaldamento con alcool (e si riconoscono per santoninossima): il residuo, formato dai cristalli grossi fonde allora, decomponendosi a 226° circa. Risultati identici si hanno riscaldando la soluzione primitiva carica d'idrossilammina per altre venti ore circa. Perciò, osservando, che il rapporto fra i due prodotti della reazione non si modifica con il riscaldamento, si distilla tutto l'alcool a b. m. riscaldando fino a far decomporre in parte l'idrossilammina. Il residuo si scioglie a caldo in acqua e alcool. La sostanza che si separa, cristallizzata ancora frazionatamente si dimostra un miscuglio di santoninossima e dell'idrossilamminossima  $\alpha$ .

Le acque madri acquose alcooliche di tutta la preparazione, concentrate a b. m., separano da prima una sostanza bianca cristallina e infine lasciano un residuo giallognolo costituito da un olio denso. Quest'ultimo è assai solubile nell'acqua, o nell'alcool, dalla quale ultima soluzione riprecipita con etere. La soluzione acquosa col tempo a freddo e rapidamente, se fatta bollire, separa un corpo bianco cristallino che si decompone a 232°-233°. Non ostante che tale punto di decomposizione sia molto vicino a quello dell'idrossilamminossima  $\alpha$ , la sostanza che ora descriviamo è da questa nettamente differente, perchè cristallizzata dall'acqua o dall'alcool si presenta in bei prismetti monoclinali molto allungati. Egualmente si comporta la frazione separatasi dalle acque madri prima dell'olio. La nuova sostanza dissecca rapidamente all'aria, dopo di che non perde di peso per riscaldamento a 100°; all'analisi fornisce i seguenti numeri:

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,2501; CO<sup>2</sup> g. 0,5598; H<sup>2</sup>O g. 0,1758.

II<sup>a</sup> " g. 0,2046; N cc. 18,8, 22°5, 763 mm.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>22</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup>
C	61,04	61,17
H	7,81	7,48
N	10,4	9,52

Per la composizione è, quindi, isomera dell'idrossilamminossima  $\alpha$  e poichè come sarà dimostrato, si comporta pure come un'idrossilamminossima, noi la indichiamo col nome didrossilamminossima  $\beta$ . È più facilmente solubile della prima in acqua o in alcool; insolubile in carbonato sodico a freddo; solubile in soda caustica. Mentre l'idrossilamminossima  $\alpha$  si scioglie totalmente in piccola quantità di acido cloridrico concentrato, l'isomero forma una massa che assorbe tutto il liquido, ma che si discioglie facilmente per aggiunta d'acqua. La soluzione acquosa dell'idrossilamminossima  $\beta$  ha reazione neutra; riduce lentamente a temperatura ordinaria (circa 30°-35°) il liquido di Fehling, subito a caldo.

Riassumendo, in questa preparazione, insieme con la santoninossima si sono formati l'idrossilamminossimsantonina  $\alpha$  in cristalli tondeggianti, e l'idrossilamminossimsantonina  $\beta$  in prismetti; quest'ultima per decomposizione di un'altra sostanza qui non potuta caratterizzare.

Allo scopo di determinare questa sostanza in una nuova preparazione abbiamo operato come segue:

Si mescolano due soluzioni metil-alcooliche di gr. 65 (1 mol.) di santonina e di gr. 72,9 (4 mol.) di cloridrato d'idrossilammina decomposti con gr. 24,3 di sodio, e dopo aver portato il liquido a piccolo volume a pressione ridotta, si fa bollire a ricadere su b. m. per 5-6 ore. Accertata l'assenza di santonina inalterata, si distilla a b. m. l'alcool metilico fino a che comin-



ciano a separarsi cristalli. Allora con il raffreddamento precipita una massa cristallina bianchissima, che viene raccolta su filtro; una successiva concentrazione dà ancora di questa sostanza, in tutto gr. 30. Essa viene fatta bollire alcuni minuti in alcool metilico contenente idrossilammina. La parte che rimane indisciolta, raccolta alla pompa e ben lavata con alcool metilico puro, si scioglie facilmente in acqua fredda. La soluzione si colora intensamente in *rosso violaceo* con una goccia di cloruro ferrico; col tempo a freddo, rapidamente a caldo separa i prismetti dell'idrossilamminossima  $\beta$ , di cui riportiamo l'analisi:

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,2368; CO<sup>2</sup> g. 0,5301; H<sup>2</sup>O g. 0,1698.

II<sup>a</sup> " g. 0,2368; N cc. 18,7; 20°; 761 mm.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>22</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup>
C	61,05	61,17
H	7,9	7,48
N	9,78 (1)	9,52.

La frazione che cristallizza dalla soluzione metilica trattata con acqua fredda si scioglie in parte e la soluzione acquosa, per riscaldamento, dà l'idrossilamminossima  $\beta$ ; la parte insolubile ricristallizzata dall'acqua o dall'alcool si presenta nei cristalli brillanti arrotondati dell'idrossilamminossima  $\alpha$ .

*Santoninidrossilammonio-idrossilamminossima. Idrossilamminossima  $\beta$ . Santoninossima.*

Si adoperano le medesime quantità di santonina e d'idrossilammina della preparazione precedente. La soluzione metilalcoolica si concentra, al solito, a b. m. a pressione ridotta. Durante la distillazione (3-4 ore circa) si forma un abbondante precipitato bianco cristallino. Una piccola porzione di esso viene sciolta nell'acqua, dov'è assai solubile a freddo; la soluzione si colora intensamente in rosso violaceo con cloruro ferrico. Distillata la maggior parte dell'alcool e riscaldando in seguito per 6 ore a b. m. a ricadere, il precipitato suddetto non si discioglie. Si filtra, allora, a caldo; il prodotto raccolto lavato con alcool metilico pesa g. 35 ed è quasi totalmente solubile in acqua fredda, solo rimane indietro piccola quantità di santoni-

(1) Le analisi delle sostanze che descriviamo danno, in generale, valori alti per l'idrogeno e l'azoto, non ostante si usino lunghe spirali di rame e ogni precauzione nelle combustioni. Insieme con l'azoto si raccoglie dell'NO. Difatti nella presente determinazione si era ottenuto un volume di gas di 22 cc. a 20° e 751 mm. (per cui si calcola N% 10,4) e noi lo abbiamo corretto a 18,7 cc., dopo averlo mescolato con eccesso d'ossigeno e aver fatto assorbire il biossido formatosi dalla potassa e l'eccesso d'ossigeno dal pirogallato alealino.

nossima. Dalle acque madri alcooliche dopo alquanti giorni si separa altro precipitato (circa g. 30) in minuti cristalli bianchi frammentati, interamente solubile in acqua fredda. Infine concentrando ancora a b. m. si ha un'altra piccola quantità di detta sostanza. Rimane un liquido assai denso che si tratta con molta acqua: si ottiene, così, un precipitato abbondante (g. 12 circa) esclusivamente formato di santoninossima. La soluzione acquosa fatta bollire deposita della idrossilamminossima  $\beta$ . In questa preparazione non si è riscontrata l'idrossilamminossima  $\alpha$ .

La prima frazione del prodotto principale si purifica facendola bollire in alcool metilico carico d'idrossilammina, dove si scioglie stentatamente. Alla soluzione si aggiunge a più riprese etere secco e i piccoli precipitati, che subito si formano, si separano e trascurano perchè contengono cloruro sodico. Poi si lascia in riposo; lentamente si depositano prismetti microscopici allungati, terminati da basi normali, trasparenti, incolori i quali vengono raccolti e lavati con etere. Si sciolgono totalmente in acqua fredda; la soluzione dà la reazione cromatica con cloruro ferrico e per ebollizione genera l'idrossilamminossima  $\beta$ . Con il riscaldamento cominciano ad alterarsi su  $170^\circ$  e si decompongono rapidamente a  $230^\circ$  circa. Tenuti sull'acido solforico nel vuoto fino a costanza di peso danno all'analisi:

Sostanza g. 0,2092;  $\text{CO}^2$  g. 0,3996;  $\text{H}^2\text{O}$  g. 0,1598.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}^{15} \text{H}^{27} \text{O}^6 \text{N}^3$
C	52,09	52,1
H	8,48	7,8

La seconda frazione non contiene, come si è detto, santoninossima ed è altresì esente da cloruro di sodio. Si comporta identicamente alla prima e analizzata senza ulteriore purificazione fornisce i seguenti numeri:

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,2002;  $\text{CO}^2$  g. 0,3844;  $\text{H}^2\text{O}$  g. 0,1496

II<sup>a</sup> " g. 0,2646; N cc. 28,05;  $21^\circ,5$ ; 759,4 mm.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}^{15} \text{H}^{27} \text{O}^6 \text{N}^3$
C	52,36	52,1
H	8,30	7,8
N	12,02	12,1

Il prodotto descritto è pochissimo solubile nei comuni solventi organici, e nella proporzione di 1 a 30 circa nell'acqua fredda. La soluzione acquosa riduce il liquido di Fehling a freddo dopo pochi minuti, a caldo subito; appena preparata ha reazione neutra; ma col tempo diviene alcalina per l'idrossilammina che si libera, mentre si separa l'idrossilamminossima  $\beta$ . Questa decomposizione avviene rapidamente nel seguente modo. Si sospende



la sostanza in poca acqua e si riscalda; subito si ha soluzione; dopo qualche minuto di ebollizione si sviluppano vapori alcalini e precipitano i prismetti. Da un grammo in 10 cc. di acqua si ottengono, così, g. 0,7 di idrossilamminossima  $\beta$ . Le acque madri riducono fortemente a freddo il liquido di Fehling, ma si colorano ancora con il cloruro ferrico e ciò anche dopo lunga ebollizione.

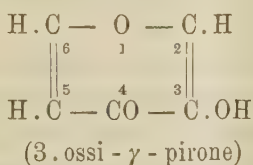
La soluzione in acido cloridrico diluito riduce a freddo subito il liquido di Fehling e alcalinizzata con carbonato sodico separa l'idrossilamminossima  $\beta$ . Questo composto si depone dopo qualche giorno anche dalle soluzioni a freddo in carbonato sodico, ma non da quelle fatte a caldo.

Il prodotto tenuto sull'acido solforico fino a peso costante non perde ulteriormente di peso per riscaldamento a 100° e conserva tutte le sue proprietà. Tenuto qualche ora a 150°-160° sviluppa vapori alcalini; il residuo non si scioglie più in acqua fredda e cristallizzato si riconosce per l'idrossilamminossima  $\beta$ .

Per la composizione e il comportamento noi crediamo che il composto in parola sia il sale d'idrossilammina dell'acido corrispondente alla santoninidrossilamminossima  $\beta$  <sup>(1)</sup>.

**Chimica.** — *Sulla costituzione dei composti alogenati del 3.ossi- $\gamma$ -pirone* <sup>(2)</sup>. Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

L'acido piro-meconico, l'interessante fenolo del nucleo  $\gamma$ -pironico



che da alcuni anni è oggetto di eleganti ricerche <sup>(3)</sup>, fornisce per sostituzione di un atomo d'idrogeno con uno di alogeno i seguenti tre composti:  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}$ . Di questi il secondo è conosciuto sin dal 1845,

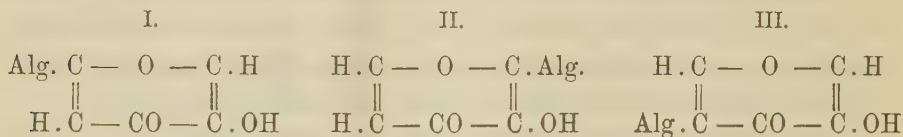
<sup>(1)</sup> Non si è fatto ancora uno studio sistematico del comportamento dei lattoni non saturi e saturi di fronte all'idrossilammina libera. Noi l'abbiamo già intrapreso incominciando dalla cumarina, ftalide, desmotroposantonina ecc.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Palermo.

<sup>(3)</sup> Cfr. A. Peratoner e R. Spallino, *Sopra alcuni eteri alchilici dell'acido piro-meconico*. Gazzetta chim. ital., 36, I, 14 (1906) e specialmente A. Peratoner, *Sulla tautomeria dell'acido piro-meconico e Sulla trasformazione di derivati dell'acido meconico in ossipiridine*. Questi Rendiconti, sedute 16 marzo e 20 aprile 1902.

tuttavia la sua costituzione, al pari di quella dell'acido monocloro-piromeconico, non può ritenersi chiarita che solo in parte.

Poichè in tutti tre i composti monosostituiti è conservato il carattere fenolico dell'acido piromeconico, — dipendente, come si sa, dalla presenza dell'ossidrilè — è chiaro che la loro struttura deve corrispondere ad uno dei tre seguenti tipi:



Per decidere fra questi, noi possiamo utilizzare come criterî adatti, come subito dirò, anzitutto i modi di formazione di queste sostanze alogenate, in secondo luogo gl'intimi rapporti del 3.ossi-γ-pirone con gli acidi meconico e comenico. Però tali criterî sono sufficienti nel caso dell'acido jodo-piromeconico, e c'indicano senz'altro il tipo di struttura II; invece, nel caso degli acidi cloro- e bromo-piromeconici, essi pur conferendo allo stesso tipo II un elevato grado di probabilità, non ne recano una dimostrazione assolutamente rigorosa.

L'acido *jodo-piromeconico*, fu ottenuto per la prima volta da Brown nel 1845 per azione del monocloruro di jodio sopra una soluzione acquosa di acido piromeconico <sup>(1)</sup> e la sua costituzione rimase per lungo tempo oscura, al pari di quella dell'ossipirone medesimo. Il quesito si avvia alla soluzione solo nel 1898, allorchè lo stesso acido jodurato descritto da Brown viene ottenuto da Peratoner e Leonardi per azione dell'acido jodico sull'acido piromeconico <sup>(2)</sup>.

Come Angeli aveva fatto osservare precedentemente <sup>(3)</sup>, l'azione jodurante dell'acido jodico sui composti del tipo R-CH<sub>2</sub>-R' (in cui R ed R' sono dei radicali ossigenati negativi) è d'indole così generale che può senz'altro utilizzarsi come criterio diagnostico per l'aggruppamento cheto-metilenico —CH<sub>2</sub>—CO—. Il nuovo modo di formazione dell'acido jodo-piromeconico indicava dunque chiaramente che l'alogeno si era sostituito ad un atomo d'idrogeno metilenico.

Frattanto, con altro ordine di esperienze <sup>(4)</sup>, Peratoner dimostrava nell'ossi-pirone la presenza di un aggruppamento cheto-metilenico e ne riusciva a stabilire in modo indiscutibile la posizione nella molecola; in conseguenza

<sup>(1)</sup> Annalen der Chemie, 92. 321-6.

<sup>(2)</sup> Gazzetta chim. ital., 28, II. 297 (1898).

<sup>(3)</sup> Ibid., 23, I, 430; II, 97 (1893).

<sup>(4)</sup> Vedi la Nota preliminare pubblicata nei Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 16 marzo 1902.



di ciò la reazione accennata dell'acido jodico sull'ossi-pirone venne senz'altro a risolvere la struttura dell'acido jodo-piromeconico:



Dal punto di vista storico il nesso fra le esperienze ora citate non è in verità quello che risulta dalla mia esposizione; inquantochè l'obiettivo di Peratoner non fu quello di assodare la costituzione dell'acido jodo-piromeconico, bensì quello di chiarire la struttura dell'ossi-pirone. Ed a questo proposito è da notarsi che la reazione dell'acido jodico recò un certo contributo in questo senso, fornendo per la prima volta indizio del gruppo cheto-metilenico; tuttavia è chiaro che essa non poteva, da sola, risolvere interamente il quesito: infatti la posizione di questo gruppo nella molecola si potrebbe *a priori* immaginare essenzialmente diversa da quella che indicano in modo certo le esperienze sulla scissione idrolitica. Se però, astrazion fatta dalla cronologia di queste diverse ricerche, si guarda al loro insieme, si riconosce tosto che le varie parti del piano generale si completano a vicenda; così ad esempio, passando dalla reazione dell'acido jodico a quella del nitrito di etile e dei sali di diazonio, si trova una brillante conferma per il gruppo cheto-metilenico, e d'altro canto, tornando dalle esperienze di scissione (che dimostrano il posto dei gruppi desmotropi  $-\text{CH}_2\text{-CO} \rightleftharpoons \text{CH}=\text{C.OH}$  nella molecola) alla reazione dell'acido jodico, si perviene in modo assai netto al tipo di struttura II superiormente dato. La dimostrazione di questa struttura per l'acido jodo-piromeconico è dunque contenuta implicitamente nella letteratura.

Non così per gli acidi *cloro-* e *bromo-piromeconici*. In questi casi possono farsi valere in favore dello stesso tipo di struttura, con l'alogeno in 2, soprattutto dei motivi di analogia; nondimeno la dimostrazione sperimentale, *diretta*, manca, e manca del resto — considerandosi la questione con rigore — anche quell'analogia col modo di formazione dell'acido jodo-piromeconico, che, sola, potrebbe giustificare l'analogia di struttura.

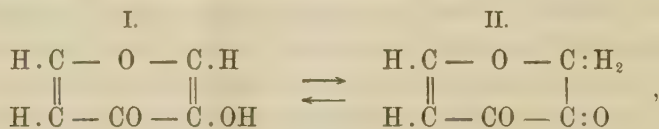
L'acido cloro-piromeconico è stato ottenuto per la prima volta da Peratoner e Leone facendosi agire sull'ossi-pirone eccesso di cloruro di solforile <sup>(1)</sup>. Questo particolare modo di formazione ha riscontro nella clorurazione dei fenoli aromatici con lo stesso reattivo, epperò costituirebbe un argomento di più in favore dell'analogia fra l'ossi-pirone e i fenoli; ma riguardo alla struttura del composto alogenato esso non possiede un significato decisivo. Infatti, una volta data per l'acido piromeconico la costituzione sopraindicata di  $\gamma$ -piron-3-ol, non si scorge una ragione speciale per cui

(<sup>1</sup>) Gazzetta chim. ital. 24, II, 75 (1894).

l'atomo di cloro debba preferire il posto 2; la sostituzione dell'alogeno nei posti 5 e 6 non sembra *a priori* meno probabile di quella in 2, ed anzi, tenendo conto dei risultati avuti da Peratoner nella clorurazione di numerosi fenoli aromatici, parrebbe che l'alogeno dovesse invece preferire la posizione *para* rispetto all'ossidrile, cioè il posto 6 (<sup>1</sup>).

Noi possiamo però assegnare all'acido cloro-piromeconico lo stesso tipo di struttura con l'alogeno in 2, che è ben stabilito per l'acido jodurato, soltanto avendo riguardo al fenomeno di tautomeria che si mostra sull'ossipirone.

Seppure non si voglia supporre che nelle molecole di questa sostanza, considerate nello stato d'inattività chimica, sussista già un equilibrio fra le due forme isomere, enolica e chetometilenica:



deve in ogni caso ammettersi che una di queste forme, supposta per sè stessa rigida, si converta nell'altra in presenza di sostanze che con quest'altra forma reagiscono facilmente. (Ciò nel senso dell'ipotesi della pseudomeria emessa da Baeyer in tesi generale).

Nel caso nostro, allora, il cloruro di solforile potrebbe occasionare la forma II (se questa già non esiste in equilibrio con la I) nella quale, come è evidente, non si può più parlare di equivalenza fra l'idrogeno in 5 e 6 e l'idrogeno in 2. Considerandosi anzi la cosa sotto questo aspetto, si potrebbe già riconoscere nell'ossipirone una diversità dell'idrogeno in 2 da quello in 5 e in 6; infatti è chiaro che le condizioni di mobilità epperò anche di « reattività » di tale idrogeno devono fundamentalmente differire da quelle degli atomi in 5 ed in 6. Per conseguenza anche al cloro-ossipirone si potrebbe assegnare con elevato grado di probabilità una struttura analoga a quella dell'acido jodo-piromeconico, per quanto non si possa parlare di analogia nei loro modi di formazione. Se però si riuscisse, d'altro canto, a fornire una dimostrazione diretta, *sperimentale*, di quella struttura, anche le idee ora manifestate sulla condizione speciale dell'idrogeno in 2 riceverebbero ulteriore fondamento. Sarebbe poi indifferente da questo punto di vista, se non più opportuno, che una simile dimostrazione si arrecasse invece per il bromo-ossipirone, inquantochè questa sostanza viene ottenuta direttamente dall'acido piromeconico per azione del bromo (entrambi in soluzione acquosa) (<sup>2</sup>).

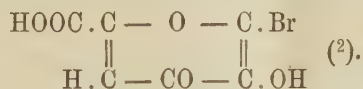
Anche la via da seguirsi per giungere a tale dimostrazione si presenta in tal caso molto semplice, teoricamente, avuto riguardo agli intimi rapporti

(<sup>1</sup>) Gazzetta chim. ital., 28, I, 201 (1898).

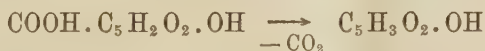
(<sup>2</sup>) Annalen der Chemie, 84, 41.



genetici che corrono fra gli acidi meconico, comenico e piromeconico. A me pare che si possa pervenire, con ugual grado di probabilità, alla stessa struttura con l'atomo di bromo in 2 anche indipendentemente dall'osservazione fatta a proposito della tautomeria dell'ossipirone, invocandosi cioè soltanto l'analogia nei modi di formazione dell'acido bromo-piromeconico e del carboacido, bromo-comenico. Infatti quest'ultimo si ottiene in modo del tutto analogo al primo facendosi agire il bromo sulla soluzione acquosa dell'acido comenico libero <sup>(1)</sup> e dal suo comportamento è fuori dubbio la costituzione seguente:



Ciò posto non è difficile scorgere in quale esperienza potrebbe risiedere la dimostrazione *diretta* della struttura dell'acido bromo-piromeconico. Considerandosi il rapporto tanto semplice che sussiste fra gli acidi comenico e piromeconico, e in particolar modo la facilità con cui dall'uno si passa all'altro:



basterebbe allo scopo ottenere l'acido bromo-piromeconico per semplice distillazione dell'acido bromo-comenico.

Ed in realtà questa trasformazione mi è riuscita.

#### ESPERIENZE.

1. *Preparazione dell'acido bromo-piromeconico per azione del bromo sul 3.ossi-γ-pirone.* — Poichè nel mio piano di ricerca si trattava di confrontare il bromo-ossipirone, eventualmente ricavato dall'acido bromocomenico, con il bromo-ossipirone già ottenuto da Brown per azione del bromo sull'acido piromeconico, così cominciai dall'eseguire questa reazione onde meglio conoscere l'acido di Brown. A ciò fui indotto anche dal fatto che nella Memoria di questo autore (l'unico che si sia occupato dell'acido bromurato in parola) non si trova indicato per l'acido bromo-piromeconico alcun punto di fusione. Tuttavia, nel corso della preparazione, potei convincermi che le indicazioni date a questo riguardo da Brown sono molto vaghe: sulla loro traccia non sarebbe possibile preparare l'acido bromurato se non con esito incerto, con rendimento incostante ed in ogni caso esiguo <sup>(3)</sup>, epperò non ritengo inopportuno descrivere le condizioni che io, in una serie sistematica

<sup>(1)</sup> Mennel, Journ. f. prakt. Ch., 26, 465 (1882):

<sup>(2)</sup> Peratoner e Castellana, Gazzetta chim. ital., 36, I, 21 (1906).

<sup>(3)</sup> Ciò vale specialmente per il caso in cui si adoperi eccesso di bromo; vedi Brown, loc. cit.

di tentativi, trovai più favorevoli sia per il rendimento in prodotto, sia per la purezza di questo.

Secondo le mie esperienze si consegue il rendimento del 50 % (il massimo possibile, compatibilmente con l'ossidazione prodotta dal reattivo, la quale non si può ridurre al di sotto di un certo limite) adoperandosi l'acido piromeconico in soluzione acquosa satura a freddo ed aggiungendovisi, a piccole porzioni, acqua di bromo al 3,5 % nella misura di 60 cm. per ogni grammo d'acido. La bromurazione si esegue del resto a temperatura ordinaria e, dopo essersi aggiunto tutto il bromo, il liquido di reazione si lascia in riposo per 12-24 ore. Trascorso questo tempo, la massima parte dell'acido bromo-piromeconico si è già separata in forma di soffici aghi, quasi bianchi.

Dal prodotto, lavato con pochissima acqua e disseccato nel vuoto su acido solforico, si può ottenere poi il bromo-ossipirone affatto puro, mediante semplice sublimazione nel vuoto. La temperatura più opportuna per ciò è compresa fra 130-140°; il prodotto che si ricava in tal modo forma magnifici cristalli aghiformi, e, come io ho trovato, fonde nettamente a 182°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2134 → Ag Br gr. 0,2089 (Dumas).

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_3$
Bromo %	41,65	41,88

*Etere metilico.* Come già è noto dai lavori di Peratoner ed allievi (<sup>1</sup>), per vari derivati dell'acido piromeconico, anche l'eterificazione del bromo-derivato in parola si effettua nel modo più semplice col diazo-metano.

La reazione tra la sostanza finamente polverizzata e il diazo-idrocarburo in soluzione eterea si compie a temperatura ordinaria e diviene un po' lenta solo verso la fine, allorchè la soluzione eterea del reattivo si è resa molto diluita. Alla fine dell'operazione il liquido ha acquistato per lo più un colorito rossastro per la formazione di resina, tuttavia ciò non pregiudica notevolmente la purezza dell'etere risultante. Il liquido etereo, previa filtrazione, viene distillato in massima parte; dal residuo si ottengono dopo conveniente riposo grossi cristalli intricati, a guisa di dendriti, leggermente colorati in giallo.

Il prodotto puro può ottenersi da quello grezzo o per sublimazione nel vuoto a 100-110° o, ancora meglio, per cristallizzazione da un miscuglio (a volumi eguali) di benzolo con etere di petrolio. Esso forma allora magnifici aghi bianchi, splendenti, che fondono nettamente a 99° e sono alquanto solubili in acqua (<sup>2</sup>) ed in quasi tutti i solventi organici.

Per l'analisi la sostanza pura venne ottenuta cristallizzandosi dal suddetto miscuglio di benzolo ed etere petrolico del prodotto già depurato una prima volta per sublimazione.

(<sup>1</sup>) La soluzione acquosa non viene alterata dai sali ferrici.

(<sup>2</sup>) Gazz. chim. ital., 36, I, 4 (1906).



Analisi:

Bromo (Dumas). Sostanza gr. 0,2081  $\longrightarrow$  Ag Br gr. 0,1918.  
Ossimetile (Zeisel). " " 0,2868  $\longrightarrow$  Ag I " 0,3330.

	Trovato	Calcol. per $C_5H_2O Br (OCH_3)$
Bromo %	39,12	39,02
-O.CH <sub>3</sub>	15,30	15,12

2. *Formazione dell'acido bromo-piromeconico nella distillazione dell'acido bromo-comenico.* — L'acido bromo-comenico di cui mi servii nelle diverse esperienze sotto riferite era stato ottenuto col metodo di preparazione suggerito da Peratoner e Castellana <sup>(1)</sup> ed aveva il punto di decomposizione 190°, indicato nella letteratura.

I tentativi da me fatti per trasformare pirogenicamente l'acido bromo-comenico nel corrispondente bromo-ossipirone con l'alogeno in 2, furono molteplici ed in ogni caso potei constatare che la trasformazione desiderata aveva sempre luogo benchè in misura piccolissima; in nessun caso mi riuscì invece di condurla in maniera quantitativa o per lo meno di elevarne in modo notevole il rendimento. A questo fine non mancai di variare in più guise le condizioni d'esperienza; ma non ebbi per ciò risultati notevolmente migliori. La difficoltà in cui si urta risiede soprattutto nella decomponibilità relativamente facile al calore dei due composti bromurati. Mentre la trasformazione pirogenica dell'acido comenico in ossipirone procede abbastanza liscia, nel caso dell'acido bromo-comenico la presenza dell'alogeno complica in modo deplorabile l'andamento della distillazione secca. Così, al di sotto di una certa temperatura, 230°, non si riesce a conseguire che una distillazione pura e semplice dell'acido bromo-comenico, mentre a temperature non molto più elevate, 280-300°, alle quali del resto avviene ancora in parte la sublimazione del materiale di partenza, si verifica irrimediabilmente una decomposizione più o meno profonda di questa nella quale si elimina altresì la massima parte dell'alogeno. Ed a ciò non si può ovviare eseguendosi la distillazione a pressione ridotta, nè circondandosi di ogni cautela perchè la temperatura a cui si espone l'acido bromo-comenico non oltrepassi i limiti ritenuti più opportuni.

Così intrapresi più volte la stessa reazione in ambiente molto rarefatto di anidride carbonica esponendo la sostanza a diverse temperature comprese fra 220 e 280°, ma anche in tal caso vi è sempre dell'acido bromo-comenico che sublima, mentre l'ossipirone bromurato si forma solo in quantità irrisoria e non si isola che a grande stento dal prodotto di distillazione <sup>(2)</sup>. Anche

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(2)</sup> È probabile che la formazione dell'acido bromo-piromeconico non avvenga nella stessa misura, limitatissima, in cui lo si isola infine dai prodotti della distillazione, ma

l'aggiunta di una polvere inerte ben conduttrice del calore, quale ad es. la grafite, che mescolai in parecchie operazioni all'acido bromo-comenico, con l'intento di somministrare il calore nel modo più uniforme, non apportò nel senso desiderato un miglioramento degno di nota.

Il modo di operare a cui mi attenni in fine, dopo molteplici esperienze riuscite infruttuose, fu il seguente:

L'acido bromo-comenico, accuratamente disseccato, venne disposto sopra navicelle di porcellana in una canna usuale di combustione, aperta alle due estremità, e riscaldato per parecchie ore ad una temperatura vicina a 250°. La canna imboccava da un lato in un collettore sferico di grandezza adeguata, mentre dall'altra estremità era connessa con un apparecchio di Kipp che forniva una corrente regolare di anidride carbonica pura e secca. Il riscaldamento, tranne rare volte, non si faceva a fuoco diretto: per lo più la canna attraversava una piccola caldaia tubolare di rame, dentro la quale si facevano bollire opportuni liquidi ricavati dalla distillazione frazionata del petrolio.

Alla fine dell'operazione si trovava raccolto nel collettore un liquido bruniccio, oleoso, mescolato a sostanza solida; un miscuglio analogo era altresì osservabile nell'estremità della canna (dalla parte del collettore) che durante l'esperienza era rimasta a bassa temperatura, benchè ivi fosse piuttosto preponderante la parte solida. Questa parte, senza che fosse necessario sottoporsi a speciale trattamento, si chiarì subito per acido bromo-comenico inalterato; non mi fu difficile isolarne in vari punti piccole porzioni e queste, spremute solo fra carta e disseccate nel vuoto sopra acido solforico, mostrarono tutte il punto di decomposizione 190° dell'acido bromurato di partenza.

In modo analogo potei accertare questa stessa natura anche nella parte solida che rimaneva nel collettore, epperò non restava al mio esame che soltanto il liquido bruniccio, oleoso, sopra menzionato; tuttavia era ovvio (indipendentemente dal risultato negativo sino allora avuto per le porzioni di prodotto solido, distaccate dalla canna e dal collettore) ricercare il bromo-ossipirone su quel liquido. Questo potevasi essenzialmente considerare come una soluzione acquosa, alquanto concentrata, di acido bromidrico <sup>(1)</sup>, colorata naturalmente dai prodotti pirogenici di decomposizione: all'aria umida esso mandava densi fumi e trattato con nitrato d'argento, in presenza d'acido ni-

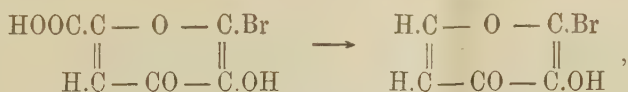
---

piuttosto che l'acido bromo-piromeconico formatosi in un primo tempo si decomponga in seguito profondamente. Difatti la facile decomponibilità al calore dell'acido bromo-piromeconico è nota già dal lavoro di Brown. « Sottoposto alla distillazione secca — dice l'autore — l'acido fonde e poi si annerisce, mentre si svolge acido bromidrico in grande quantità ».

(<sup>1</sup>) Tanto l'acqua quanto l'idracido provengono naturalmente da una profonda alterazione del materiale di partenza.



trico, mostrava contenere una quantità non indifferente di HBr. Ora l'acido bromo-piromeconico che si attende dal bromo-comenico



sia pure diverso dal bromo-ossipirone noto, dovrebbe sempre essere, a somiglianza dell'ossi-pirone, alquanto solubile in acqua, epperò il distillato oleoso in parola avrebbe potuto benissimo contenere bromo-ossipirone qualora l'acido bromo-comenico si fosse parzialmente decomposto secondo il superiore schema.

L'esperienza confermò questa previsione: infatti, trattando più volte il distillato con cloroformio (che non discioglie il carbo-acido bromurato) riuscii ad estrarne una sostanza cristallina che possedeva tutti i caratteri di un acido bromo-piromeconico. Così, portata in soluzione acquosa, essa forniva con cloruro ferrico la reazione cromatica caratteristica dei composti alogenati dell'ossipirone, cioè la colorazione rossa notevolmente diversa da quella che dà l'ossipirone medesimo; e d'altra parte essa non poteva essere un acido carbossilico, giacchè non reagiva affatto sui carbonati.

Per isolare tale sostanza in stato di purezza e poterne così assodare la natura in modo non dubbio, svaporai anzitutto i varî estratti cloroformici dissecati e trattai indi il residuo secco con piccolissime quantità di cloroformio allo scopo di eliminare le tracce di bromo (o di acido bromidrico) ancora presenti. Il nuovo residuo, una sostanza cristallina bianca, conteneva tuttora bromo epperò *costituiva veramente l'acido bromo-piromeconico atteso*. La migliore conferma della sua natura la ebbi nel confronto diretto col bromo-ossipirone da me preparato, trattato analogamente con cloroformio, nonchè nel suo punto di fusione che trovai sito a 182°, coincidente cioè col punto di fusione che io stesso avevo determinato sull'acido monobromo-piromeconico purissimo, analizzato. Anche il miscuglio di questi due prodotti fuse del resto egualmente a 182°. Adunque, per quanto il rendimento nella reazione descritta sia estremamente misero, non esito punto ad affermare che nella distillazione secca dell'acido bromo-comenico si forma l'acido bromo-piromeconico di Brown secondo lo schema sopra indicato.

In tal modo viene dimostrato sperimentalmente per quest'acido il tipo di struttura II (pag. 70) che finora era confortato soltanto dalle idee sopra esposte circa la tautomeria dell'ossipirone. Epperò è chiaro che in questo risultato, cioè nella struttura dell'acido bromo-piromeconico ora assodata in modo diretto, si può trovare, inversamente, una buona conferma di quelle idee. Vi è nella molecola dell'ossipirone un atomo d'idrogeno sostituibile da alogeno e quest'atomo è uno di quelli del gruppo metilenico. Anche per l'acido cloro-piromeconico si potrà dunque accettare senz'altro la formula di struttura II che ha l'alogeno in 2.

**Mineralogia.** — *Ulteriori osservazioni intorno alle condizioni di formazione dei carbonati di rame naturali*<sup>(1)</sup>. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

In un precedente lavoro <sup>(2)</sup> ho fatto conoscere alcune considerazioni ed alcune mie esperienze intorno alle condizioni di formazione dei due carbonati basici di rame tanto comuni in natura, l'azzurrite cioè e la malachite. Il problema è abbastanza interessante, perchè nella maggior parte dei giacimenti si trovano i due minerali insieme, e, benchè in molti casi la malachite si possa ragionevolmente considerare come derivata dall'azzurrite, in molti altri invece si deve ritenere di formazione simultanea o anche anteriore.

Le esperienze con carbonato sodico e cloruro ramico, di cui ho dato i risultati nel citato lavoro, pur permettendo di trarre qualche conclusione in proposito, non possono, secondo me, dilucidare pienamente le condizioni naturali di formazione dei due carbonati, perchè molto probabilmente, almeno nel maggior numero dei casi, non sono quelli i due sali che intervengono in natura a formare l'azzurrite e la malachite. Per di più dette esperienze presentano l'altro inconveniente di far reagire soluzioni molto concentrate, mentre in natura è probabile che in questo caso, come in moltissimi altri, operino soluzioni assai diluite.

Una serie di fatti osservati, e troppo noti perchè si debbano qui riferire, fa ritenere estremamente probabile che nella maggior parte dei casi i carbonati di rame naturali sieno originati dalla reazione che accade fra carbonato di calcio e solfato di rame, quest'ultimo formatosi dalla lenta ossidazione dei minerali cupriferi solfurati. Per tale ragione le migliori esperienze per tentare di stabilire in quali condizioni si formi azzurrite e in quali altre malachite, sono quelle in cui si adoperino i due suddetti sali.

Tali esperienze furono da me disposte nel seguente modo:

In colonne di vetro graduate della capacità di 500 cc. posi 10 grammi di polvere di marmo bianco e una certa quantità, varia secondo le diverse esperienze, di acqua distillata nella quale facevo gorgogliare continuamente o quasi una corrente di anidride carbonica. Invero, per quanto avessi cura di tenere continuamente in azione un apparecchio di Kipp di capacità abbastanza grande, ed avessi soprattutto cura di rinnovare la provvista di acido

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

<sup>(2)</sup> F. Millosevich, *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di azzurrite del Castello di Bonvei presso Mara, con alcune osservazioni sulla formazione dei carbonati di rame naturali*. Rend. Acc. Lincei (Ser. 5<sup>a</sup>), 15, 1906, 2° sem., 732.



e di frammenti di marmo ogni sera prima di lasciare il gabinetto, tuttavia molte volte durante la notte cessò lo sviluppo di gas, che però venne sempre regolarmente riattivato al mattino. Credo ad ogni modo di poter calcolare di aver avuto nelle colonne l'acqua sempre satura o quasi satura di anidride carbonica durante tutta la durata di ciascuna esperienza.

Nelle colonne poi, dopochè l'acqua carica di anidride carbonica ebbe disciolto parte del carbonato di calcio, versai sempre quantità varie secondo le varie esperienze di soluzioni di solfato di rame sempre assai diluite e lasciai l'apparecchio a sè per molti giorni, mantenendo continuamente la corrente di anidride carbonica. Nelle singole esperienze variavo oltre alla quantità anche la diluizione della soluzione di solfato di rame.

Ed ora ecco i risultati di qualche esperienza riuscita felicemente per lo scopo prefissomi.

*Esperienza I.* Nella colonna furono posti dapprima 150 cc. di acqua distillata e polvere di marmo e dopo 24 ore furono aggiunti 100 cc. di una soluzione diluita di solfato ramico (gr. 0,5 di solfato ramico cristallizzato per 1000 di acqua). Dopo poche ore osservai sulle pareti della colonna delle incrostazioni di malachite, che andarono rapidamente propagandosi e crescendo. Trascorse 48 ore, sospesi l'esperienza e constatai che, tanto sulle pareti del vaso, quanto sulla porzione del tubo di afflusso del gas stata immersa nel liquido, si era formata unicamente malachite e che qualche raro piccolo cristallo aghiforme di tal minerale si trovava anche nel fondo commisto alla polvere di marmo. L'esperienza ebbe luogo nell'inverno scorso in una stanza in cui la temperatura si mantiene nei mesi più freddi dell'anno all'incirca intorno ai 10°.

Calcolando, secondo Caro, che a tal temperatura la solubilità del carbonato di calcio nell'acqua satura di anidride carbonica sia del 0,88 per 1000, si può ritenere di avere in soluzione all'inizio della reazione approssimativamente gr. 0,132 di  $\text{CaCO}_3$  e gr. 0,032 di  $\text{CuSO}_4$ , cioè all'incirca 1 molecola di solfato per 6,5 di carbonato. Naturalmente queste proporzioni fra i due sali valgono soltanto in modo relativo e per il solo stadio iniziale della reazione. Infatti l'aggiunta di 100 cc. di soluzione assai diluita di solfato di rame permette che si sciolga altro carbonato di calcio e in seguito l'acqua, satura di  $\text{CO}_2$  continua sempre ad agire sulla polvere di marmo, mentre invece il solfato di rame non viene sostituito.

*Esperienza II.* Nella colonna furono posti dapprima 150 cc. di acqua distillata e polvere di marmo, come nella esperienza precedente: dopo 24 ore furono aggiunti 100 cc. di una soluzione ancor più diluita di solfato ramico (gr. 0,25 di solfato ramico cristallizzato per 1000 di acqua). La reazione tardò ad accadere od almeno le prime macchietine di carbonato di rame apparvero molto più tardi che nell'esperienza precedente. Infatti soltanto 48 ore dopo l'aggiunta della soluzione cuprica cominciarono ad apparire

le prime macchietture, questa volta distintamente e nettamente azzurre, che poi nei giorni successivi si accrebbero e formarono delle incrostazioni sottili sulla parete della colonna. Dopo 15 giorni sospesi l'esperienza, avendo constatato che il liquido non conteneva più quantità sensibili di sale di rame. Potei accertarmi allora che le incrostazioni azzurre erano realmente di azzurrite e per di più trovai in mezzo alla polvere di marmo del fondo qualche piccolissimo cristallo di azzurrite non misurabile ma riconoscibile al microscopio. Questi cristallini mostrano di solito un allungamento secondo l'asse di simmetria. In questa esperienza non si ebbe formazione di malachite almeno in quantità apprezzabile. La temperatura anche in questa si mantenne intorno ai 10°. Anche in questo caso valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente intorno alla difficoltà di fissare in modo men che approssimativo le quantità relative dei due sali, che vengono a reagire. Tuttavia, analogamente a quanto si è detto per la prima esperienza, si può ritenere che all'inizio della reazione si abbiano disciolti gr. 0,132 di  $\text{CaCO}_3$  e gr. 0,016 di  $\text{CuSO}_4$ , il che è quanto dire all'incirca 1 molecola di solfato per 13 molecole di carbonato.

Il ritardo nell'apparizione dei primi depositi di carbonato di rame nelle due esperienze precedenti, ritardo più accentuato nella esperienza II, dove la quantità di questo sale che si forma è minore, si spiega secondo me, non tanto con la lentezza della reazione, quanto con il fatto, che i carbonati basici di rame e specialmente l'azzurrite sieno un po' solubili nell'acqua, specialmente se questa contiene  $\text{CO}_2$ .

Oltre alle due precedenti feci altre esperienze variando un poco le condizioni e soprattutto cercando di prolungare la reazione: ciò io ottenni con l'aggiungere il solfato di rame invece che in una sola volta in parecchie riprese. Ne cito qualcuna:

*Esperienza III.* Posi nella colonna come al solito 150 cc. di acqua e 10 gr. di polvere di marmo; dopo 24 ore cominciai a versare una soluzione di solfato di rame (gr. 0,50 di solfato di rame cristallizzato per 1000 di acqua) nel seguente modo: 10 cc. ogni 24 ore per i primi 10 giorni e 50 cc. ogni 24 ore nei due giorni successivi; in tutto 200 cc. Ottenni sulle pareti del vaso incrostazioni azzurre in assoluta preponderanza e solo poche e piccole incrostazioni verdastre. Nella polvere di marmo dopo 20 giorni dall'inizio dell'esperienza pochi cristallini di azzurrite ed altri assai più scarsi di malachite. Probabilmente in qualche stadio di questa esperienza il rapporto fra  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{CaCO}_3$  aveva superato quel limite di là dal quale, come pare provato dalle due prime esperienze, non si forma più azzurrite, ma malachite.

*Esperienza IV.* In questa, dopo i risultati della precedente, mi proposi di tenere la quantità di carbonato di calcio sempre in grande eccesso rispetto a quella di solfato di rame; adoperai perciò una soluzione contenente gr. 0,25



di solfato di rame cristallizzato per 1000 di acqua. Nella colonna contenente al solito 150 cc. di acqua e polvere di marmo versai dopo 24 ore 50 cc. di questa soluzione e poi ogni 48 ore, per 10 volte, 10 cc. della medesima. Alla fine ottenni come nella esperienza II soltanto azzurrite.

Semplicemente a scopo di controllo e per provare l'importanza della azione dell'acqua satura di anidride carbonica, feci due esperienze ponendo in due vasi aperti 150 cc. di acqua e polvere di marmo senza intervento di anidride carbonica; nell'uno aggiunsi 100 cc. di soluzione al 0,50 ‰ di solfato di rame, nell'altro 100 cc. di soluzione al 0,25 ‰ del medesimo sale. Nell'un caso e nell'altro ebbi dopo molti giorni formazione di malachite.

Le conclusioni che si possono trarre dalle esperienze descritte sono le seguenti :

1. Condizione necessaria per la formazione del meno basico dei due carbonati di rame naturali, cioè dell'azzurrite, è la presenza di un grande eccesso di carbonato di calcio (molto probabilmente sotto forma di carbonato acido) rispetto al solfato di rame. Le due prime esperienze possono servire inoltre a fissare entro certi limiti il rapporto fra le quantità dei due sali necessario per la formazione dell'azzurrite.

2. La presenza di anidride carbonica, la quale porta in soluzione come carbonato acido il carbonato di calcio, è condizione che agevola la formazione tanto della malachite che dell'azzurrite. Tale condizione è forse indispensabile per la formazione di quest'ultimo minerale, perchè soltanto in tal modo si può avere in soluzione una quantità sufficientemente grande di carbonato di calcio.

Il prof. L. Brugnattelli dell'Università di Pavia mi ha gentilmente comunicato una sua esperienza inedita, dalla quale ebbe per risultato la formazione artificiale di azzurrite. In un barattolo di vetro pose alcuni frammenti di cemento Portland a mezza cottura ed una soluzione diluita di solfato di rame ed aggiunse due o tre gocce di acido solforico: in seguito chiuse il barattolo con tappo smerigliato ed abbandonò a sè il tutto per lungo tempo. Dopo 10 anni ritrovò il vasetto con il cemento ricoperto di piccolissimi cristallotti azzurri, allungati secondo l'asse di simmetria e identificati da lui per azzurrite: accertò anche la presenza di aghetti bianchi di gesso. Non è per altro in grado di ricordarsi con certezza se ci fosse o no malachite. Tale esperienza, secondo le intenzioni del Brugnattelli, doveva essere la prima parte di un tentativo per ottenere artificialmente altri minerali di rame. I risultati di essa, per quanto manchino dati sulla composizione del cemento e sul grado di diluizione della soluzione cuprica adoperata, perchè, come si è detto, non costituiva altro che un tentativo per altri scopi, non sono in contraddizione con le conclusioni tratte dalle mie esperienze. Infatti l'acido solforico, scomponendo la parte calcarea del cemento, deve aver generato anidride carbonica, la quale, a sua volta, deve aver agevolato la soluzione di altro carbonato di calcio.

Geologia. — *Sull'età degli strati coralligeni di Monte Zovo presso Mori nel Trentino.* Nota di GIORGIO DAL PIAZ, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

Geologia. — *Calcari nummuliti dei dintorni di Firenze.* Nota di MARIA RAVAGLI, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.